

Rec'd PCT/PTO 27 SEP 2004

PCT/JP 03/03610

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

10/509022

25.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 3月28日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-090922

[ST.10/C]:

[JP2002-090922]

出 願 人

Applicant(s):

日本ゼオン株式会社

REC'D 16 MAY 2003

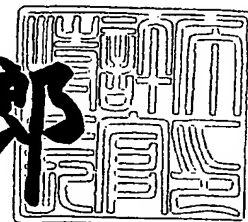
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 2日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3031563

Best Available Copy

【書類名】 特許願

【整理番号】 2001-386

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 8/46

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内

【氏名】 北原 静夫

【特許出願人】

【識別番号】 000229117

【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社

【代表者】 中野 克彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033684

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 炭化水素重合体用改質剤、炭化水素重合体組成物および成形体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 α ， β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物付加結合量が 0.1～20 重量%であり、環化率が 30～95%である変性環化構造含有共役ジエン重合体またはその水素添加物を有効成分とする炭化水素重合体用改質剤。

【請求項 2】 炭化水素重合体と請求項 1 記載の炭化水素重合体用改質剤とを含有してなる炭化水素重合体組成物。

【請求項 3】 請求項 2 記載の炭化水素重合体組成物の成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、炭化水素重合体用改質剤に関し、詳しくは、炭化水素重合体に配合することにより該重合体の塗着性を改良する炭化水素重合体用改質剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィン樹脂やエチレン-プロピレン共重合ゴム、ポリブタジエンゴムなどのポリオレフィンゴムに代表される炭化水素重合体は、極性基を有しないことから、その成形体表面に塗装したり、接着剤を塗布したりしても、塗着性に劣る。

【0003】

炭化水素重合体の持つ上記の欠点に対して、その二重結合が 98%以上水素添加されたポリヒドロキシポリブタジエンを添加する方法（特公昭 57-6462 号公報）、ポリヒドロキシ炭化水素重合体などの分子末端に水酸基を有する炭化水素系ポリマーを添加する方法（特開平 1-197534 号公報）、その二重結合の 50%以上を水素添加された低分子ポリイソプレンを添加する方法（特開平 2-69545 号公報）などが提案されている。これらの方法では、塗着性は向上する反面、曲げ弾性率などの機械的強度が低下してしまう。

【0004】

オレフィン系樹脂に対して、ポリカーボネートジオール（特開平6-172596号公報）、ラクトンとエチレングリコールとを開環重合したポリエーテル・エステルジオール化合物（特開平6-116472号公報）などの改質剤を添加し、オレフィン系樹脂の表面を改質する方法が提案されている。しかし、これらの改質剤を用いる方法でも、塗着性が不十分である。

【0005】

塗着性を改良する方法として、互いに隣接する2個の炭化水素原子にそれぞれカルボキシル基が結合した分子構造を有する脂環族カルボン酸とヒンダードグリコールを含む多価アルコールとから得られる高分子量と高水酸基価を有するポリエステルをポリプロピレン樹脂に配合することが提案された（WO99/51660）。しかし、さらなる塗着性の向上が求められるようになっている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、塗着性をさらに向上させた炭化水素重合体成形体を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、環化構造を有し、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物の付加により変性された共役ジエン重合体が、炭化水素重合体の接着性を大きく改質することを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0008】

かくして、本発明によれば、第一の発明として、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物付加結合量が0.1～20重量%であり、環化率が30～95%である変性環化構造含有共役ジエン重合体またはその水素添加物を有効成分とする炭化水素重合体用改質剤が提供され、第二の発明として、該炭化水素重合体用改質剤と炭化水素重合体とを含有してなる炭化水素重合体組成物が提供され、さらに第三の発明として、該炭化水素重合体組成物の成形体が提供される。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明の炭化水素重合体用改質剤は、 α ， β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物付加結合量が0.1～20重量%であり、環化率が30～95%である変性環化構造含有共役ジエン重合体またはその水素添加物を有効成分とする。

【0010】

本発明に用いる変性環化構造含有共役ジエン重合体は、 α ， β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物付加結合量が0.1～20重量%であり、環化率が30～95%である。

【0011】

変性環化構造含有共役ジエン重合体の基本骨格をなす共役ジエン重合体（以下、重合体（a）という。）は、共役ジエン単量体単位を主構成単位とする重合体である。重合体（a）中の共役ジエン単量体単位の含有量は、好ましくは70重量%以上、より好ましくは80重量%以上、特に好ましくは95重量%以上である。共役ジエン単量体としては、1，3-ブタジエン、イソプレン、2，3-ジメチル-1，3-ブタジエン、2-フェニル-1，3-ブタジエン、1，3-ペンタジエン、2-メチル-1，3-ペンタジエン、1，3-ヘキサジエン、4，5-ジエチル-1，3-オクタジエン、3-ブチル-1，3-オクタジエン、クロロプレンなどが挙げられ、これらの中でも、1，3-ブタジエンおよびイソプレンが特に好ましい。

【0012】

また、重合体（a）は、共役ジエン単量体と、これらと共重合可能な単量体とを共重合したものでよい。共役ジエン単量体と共重合可能な単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-イソプロピルスチレン、p-フェニルスチレン、p-メトキシスチレン、p-メトキシメチルスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、クロロメチルスチレン、2-フルオロスチレン、3-フルオロスチレン、ペンタフルオロスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセンなどの芳香族ビニル単量体；プロピレン、イソブチレンなどのオレフィン単量体；アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどのニトリル単量

体；などが挙げられ、中でも芳香族ビニル単量体が好ましく、スチレンおよび α -メチルスチレンがより好ましい。

【0013】

重合体（a）の重量平均分子量は、GPC（ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ）で測定したポリスチレン換算値で、10,000～800,000が好ましく、30,000～500,000がより好ましく、50,000～300,000が特に好ましい。重量平均分子量が小さすぎると炭化水素重合体成形体の接着性が劣り、逆に大きすぎると、炭化水素重合体用改質剤の粘度が高くなり、炭化水素重合体と均一に混合することが困難になる。

【0014】

変性環化構造含有共役ジエン重合体の環化率は、重合体（a）の内部環化反応による不飽和結合量の変化を示す数値であり、Manfred Gordonら、Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 43, No. 2, p. 386 (1951)、Yasuyuki Tanakaら、J. Polymer Science: Polymer Chemical Edition, Vol. 17, p. 3027 (1979)などに記載の方法により、内部環化反応前後の重合体（a）構造中の不飽和結合量をそれぞれプロトンNMRで測定することにより求めることができる。具体的には、重合体（a）中の二重結合に由来するプロトンのピーク面積を内部環化反応前後でそれぞれ測定し、内部環化反応前の面積を100としたときに内部環化反応後の面積の割合（X）、すなわち、環化物中に残存する二重結合の割合を求める。そして、計算式（100-X）により環化率（%）を求めることができる。本発明に使用する変性環化構造含有共役ジエン重合体の環化率は、30～95%、好ましくは50～90%、より好ましくは60～85%である。環化率が小さすぎても、大きすぎても、炭化水素重合体の接着性が劣る。

【0015】

変性環化構造含有共役ジエン重合体の α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物付加結合量は、環化前または環化後の変性により、重合体（a）の構造に付加反応して結合された α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物の重量割合（

重量%)であり、該重合体の酸価から、以下の計算式により求めることができる。

$$\begin{aligned} \text{含有量} = & \text{酸価} / (\text{水酸化カリウムの分子量} [56.11] \times 1000) \\ & \times (\alpha, \beta\text{-エチレン性不飽和カルボン酸化合物の分子量} / n) \\ & \times 100 \end{aligned}$$

(単位: 重量%, n : カルボン酸の価数)

一般的に使用される α, β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物であるマレイン酸の場合だと、含有量は、約 $0.103 \times \text{酸価}$ (重量%) となる。

【0016】

なお、酸価は変性環化構造含有共役ジエン重合体1グラム当たりの酸を中和するのに使用する水酸化カリウムの重量(ミリグラム)で表され、滴定により求めることができる。

【0017】

変性環化構造含有共役ジエン重合体構造中に結合している酸無水物基は、水分の存在により加水分解されてジカルボン酸基に転化されやすい。付加反応雰囲気中の水分または人為的な水分添加により、変性環化構造含有共役ジエン重合体構造中には、酸無水物基(I)および該酸無水物基が加水分解して形成されたジカルボン酸基(II)が共存する。前記酸価は、このような酸無水物基(I)およびジカルボン酸基(II)を滴定して測定されるものである。

【0018】

また、変性環化構造含有共役ジエン重合体構造中の酸無水物基(I)およびジカルボン酸基(II)の総量に対する酸無水物基(I)の割合は、好ましくは60重量%以上、より好ましくは70重量%以上、特に好ましくは80重量%以上である。ここで、酸無水物基(I)の割合は、赤外スペクトル法における酸無水物基およびカルボン酸基のピーク強度比に基づいて求められる。酸無水物基(I)の割合が大きいほど、炭化水素重合体用改質剤として優れ、得られる炭化水素重合体の接着性に優れる。

【0019】

重合体(a)の構造に付加反応して結合される α, β -エチレン性不飽和カル

ボン酸化合物は、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸、その無水物およびエステル化物から選ばれる化合物である。 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物としては、 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸、 α 、 β -エチレン性不飽和多価カルボン酸、 α 、 β -エチレン性不飽和多価カルボン酸無水物、 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル、 α 、 β -エチレン性不飽和多価カルボン酸部分エステル、 α 、 β -エチレン性不飽和多価カルボン酸完全エステルが挙げられる。 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸などが挙げられる。 α 、 β -エチレン性不飽和多価カルボン酸としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸などが挙げられる。 α 、 β -エチレン性不飽和多価カルボン酸無水物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水アコニット酸などが挙げられる。 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステルとしてはアクリル酸エチル、メタアクリル酸ブチルなどが挙げられる。 α 、 β -エチレン性不飽和多価カルボン酸部分エステルとしては、マレイン酸モノエチル、フマル酸モノメチルなどが挙げられる。 α 、 β -エチレン性不飽和多価カルボン酸完全エステルとしては、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジメチルなどが挙げられる。これらの中で、好ましくは α 、 β -エチレン性不飽和多価カルボン酸無水物、より好ましくは無水マレイン酸である。

【0020】

変性環化構造含有共役ジエン重合体の重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーによるポリスチレン換算値で、好ましくは5,000～600,000、より好ましくは22,000～370,000、特に好ましくは37,000～230,000である。

【0021】

変性環化構造含有共役ジエン重合体の製造方法は、特に限定されず、(1)重合体(a)を内部環化反応させた環化物(以下、環化物(A1)という。)に α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物を付加反応させる方法、または、(2)重合体(a)に α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物を付加させて得られる付加反応生成物(以下、付加物(A2)という。)を内部環化反応させる方法などが挙げられる。環化物(A1)に α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸化

合物を付加反応させる方法である。内部環化反応が容易であることから、環化物 (A1) に α , β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物を付加反応させる方法が好ましい。

【0022】

重合体 (a) または付加物 (A2) を内部環化反応させる方法は、特に限定されず、公知の方法に従い、不活性溶媒中で、環化触媒と共役ジエン重合体とを接触させればよい。

【0023】

不活性溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類； n -ペンタン、 n -ヘキサン、 n -ヘプタン、 n -オクタン、 n -ノナン、 n -デカンなどの飽和炭化水素類；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタンなどの脂環式炭化水素類；などが挙げられ、中でも沸点が70℃以上の炭化水素類が好ましい。環化触媒としては、硫酸；フルオロメタンスルホン酸、ジフルオロメタンスルホン酸、 p -トルエンスルホン酸などの有機スルホン酸およびこれらの無水物やエステル化物などの有機スルホン酸化合物；四塩化スズ、四塩化チタンなどのフリーデルクラフツ触媒（ルイス酸）；三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、塩化アルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、臭化アルミニウム、五塩化アンチモン、六塩化タングステン、塩化鉄などの金属ハロゲン化物類；エチルアルミニウムジクロライド／ベンジルクロライドのようなアルキルアルミニウムハライド／ハロゲン化炭化水素；などが挙げられる。

【0024】

反応温度、反応時間、重合体 (a) または付加物 (A2) と環化触媒との量比などは、目的とする環化率によって決めればよい。一般に、反応温度は、20～200℃が好ましく、50～150℃がより好ましく、80～100℃が特に好ましい。反応時間は1～20時間が好ましく、2～15時間がより好ましく、3～10時間が特に好ましい。

【0025】

重合体 (a) または環化物 (A1) への α , β -エチレン性不飽和カルボン酸

化合物の付加反応の反応条件は、特に限定されず、一般的なエン付加反応やグラフト重合の方法に従えばよい。エン付加反応やグラフト重合を行うのは、溶液中でも、水分散液中でも、固相中でもよい。反応を促進するために、ラジカル発生剤を使用してもよい。ラジカル発生剤として、例えば、ジ-*tert*-ブチルパーオキシド、*tert*-ブチルヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*tert*-ブチルパーオキシドベンゾエート、メチルエチルケトンパーオキシド、ジ-*tert*-ブチルジパーオキシフタレートのようなパーオキシド類；アゾビスイソブチロニトリルのようなアゾニトリル類；などが挙げられる。

【0026】

付加反応を溶液中で行う場合には、例えば、共役ジエン重合体を、エチレン性不飽和カルボン酸に対して不活性な、トルエンやキシレン等の溶剤に溶解し、次いで、該溶液に α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸を所定量添加し、窒素気流下で120～150℃、5～20時間行う。そして、付加反応を促進するために、必要に応じて、ラジカル発生剤をエチレン性不飽和カルボン酸に対して2～10重量%程度共存させてもよい。溶液中での反応効率是一般に低く、例えば無水マレイン酸の場合は、反応効率が20～35%程度である。したがって、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の添加量は反応効率を考慮して決めるのがよい。

【0027】

また、固相反応の場合は、例えば、二軸押出混練機やニーダー等を用いて、反応温度180～200℃で2～60分間混練して行うことができる。混練中に必要に応じて高沸点の溶剤を重合体に対して5～10重量%添加してもよい。

【0028】

炭化水素重合体用改質剤の有効成分として、変性環化構造含有共役ジエン重合体の水素添加物を用いてもよい。水素添加物中の二重結合残存量は、共役ジエン重合体(a)中に存在していた二重結合に対して、好ましくは20%以下、より好ましくは10%以下、特に好ましくは5%以下である。水素添加により、重合体の重量平均分子量の変化はごくわずかであり、実質的に水素添加前の変性環化構造含有共役ジエン重合体の重量平均分子量と同じく、ゲル・パーミエーション

・クロマトグラフィーによるポリスチレン換算値で、好ましくは5,000～600,000、より好ましくは22,000～370,000、特に好ましくは37,000～230,000である。

【0029】

水素添加方法は、特に限定されず、公知の方法に従い、水素化触媒の存在下に、変性環化構造含有共役ジエン重合体を水素と接触させればよい。水素化触媒としては、オレフィン化合物の水素化に用いられるものであればよく、例えば、不均一系触媒としては、ニッケル、パラジウム、白金またはこれらの金属をカーボン、シリカ、ケイソウ土、アルミナ、酸化チタン等の担体に担持させた固体触媒を用いることができる。また、均一触媒としては、周期律表第8族の金属を含むものを用いることができる。水素添加反応は、触媒の種類に応じて、1～150気圧の水素圧下、0～200℃、好ましくは20～150℃の範囲で選択することができる。

【0030】

本発明の炭化水素重合体用改質剤は、変性環化構造含有共役ジエン重合体またはその水素添加物以外に、炭化水素重合体に通常配合される配合剤を配合してもよい。そのような配合剤としては、リン系、フェノール系、硫黄系などの酸化防止剤；ヒンダードアミン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾエート系などの紫外線吸収剤；ガラス繊維、ポリアミド繊維などの繊維強化材；鉄、クロム、ニッケル、コバルト、亜鉛、チタンなどの酸化物のような金属化合物；カーボンブラック、タルク、シリカなどの充填剤；チオインジゴレッド、フタロシアニンブルー、キナクリドンレッド、キノフタロイエロー、縮合アゾイエロー、群青などの着色剤；カルシウムステアレート、マグネシウムステアレートなどの分散剤；ワックス類；可塑剤；導電性付与剤；帯電防止剤；発泡剤；架橋剤；難燃剤；オイル；などが挙げられる。また、炭化水素重合体を配合することにより、マスターバッチ化した改質剤として調製してもよい。

【0031】

炭化水素重合体用改質剤中の変性環化構造含有共役ジエン重合体含有量は、特に限定されない。炭化水素重合体への変性環化構造含有共役ジエン重合体の配合

量に応じて決めればよく、好ましくは1～100重量%、より好ましくは5～90重量%、特に好ましくは10～80重量%である。変性環化構造含有共役ジエン重合体含有量が低すぎても高すぎても、炭化水素重合体中に改質剤を均一な炭化水素重合体組成物の調製が困難である。

【0032】

本発明の炭化水素重合体組成物は、炭化水素重合体と上記炭化水素重合体用改質剤とを含有してなる。

【0033】

本発明に用いる炭化水素重合体は、炭化水素単量体単位を好ましくは70重量%以上、より好ましくは85重量%以上、特に好ましくは95重量%以上含有するものである。炭化水素単量体単位が少ない場合は、炭素、水素以外の原子の重合体構造中の割合が大きく、極性が大きくなる。その結果、十分な塗着性を有するため、上記炭化水素重合体用改質剤を配合する必要がない。好ましい炭化水素重合体としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリジエン系樹脂、ポリオレフィン系ゴム、ポリジエン系ゴムなどが挙げられる。ポリオレフィン系樹脂としてはポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリブチレン樹脂、エチレン-プロピレン共重合樹脂などが、ポリスチレン系樹脂としてはポリスチレン樹脂、ポリ-p-キシリレン樹脂などが、ポリジエン系樹脂としてはtrans-1,4-イソプレン樹脂、3,4-ポリイソプレン樹脂、trans-1,4-ポリブタジエン樹脂、1,2-ポリブタジエン樹脂などが、ポリオレフィン系ゴムとしては、エチレン-プロピレン共重合ゴム、エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合ゴム、ブチルゴムなどが、ポリジエン系ゴムとしてはポリブタジエンゴム、ポリイソプレンゴムなどが例示される。

【0034】

本発明の炭化水素重合体組成物における炭化水素重合体と変性重合体(C)の量比は、炭化水素重合体100重量部に対して、好ましくは0.01～50重量部、より好ましくは0.1～30重量部、特に好ましくは、1～25重量部の範囲である。変性重合体(C)の量が上記範囲になるように、変性重合体(C)を有効成分とする炭化水素重合体用改質剤を炭化水素重合体に配合すればよい。

【0035】

本発明の炭化水素重合体組成物は、必要に応じて、樹脂やゴムに一般に配合される配合剤を配合してもよい。そのような配合剤としては、カーボン、シリカなどの補強材；タルク、クレーなどの充填剤；酸化防止剤、耐候劣化剤などの安定剤；などが挙げられる。また、炭化水素重合体がゴムの場合は、加硫剤、加硫助剤などを配合してもよい。

【0036】

炭化水素重合体に、炭化水素重合体用改質剤や各種配合剤を配合する順序や方法は、特に限定されず、一般の樹脂やゴムの配合と同様に行なえばよい。加硫剤のように、高温で反応する配合剤を配合した後は、反応する温度よりも低温で処理すればよい。

【0037】

本発明の成形体は、上記炭化水素重合体組成物を成形したものである。炭化水素重合体がゴムの場合は、成形後に加硫したもの、成形と同時に加硫したもの、いずれでもよい。また、一旦成形した後に、切削などにより形状を変化させてもよい。

【0038】

上記炭化水素重合体組成物を成形する方法は、特に限定されず、射出成形法、中空成形法、押出成形法、圧縮成形法、回転成形法、プレス成形法などが挙げられる。また、炭化水素重合体がゴムであり、加硫する場合は、加硫剤の存在下に加硫剤が反応する温度以上に加熱すればよい。

【0039】

本発明の成形体は、塗料、接着剤などの被覆材で表面を被覆すると、被覆材から形成された被覆層が成形体表面と強固に接着される。被覆材としては、熱硬化性樹脂を主成分とするものが好ましい。

【0040】

熱硬化性樹脂を主成分とする塗料は、必要に応じて、熱硬化性樹脂に有機溶剤、乾性油、顔料、可塑剤、安定剤および骨材などを配合して調製されたものであり、好ましくはエポキシ系塗料、アクリルウレタン系塗料、ポリウレタン系塗料

、アルキッドメラミン系、ポリエステルメラミン系塗料、ポリエーテルメラミン系塗料などであり、特に好ましくはポリウレタン系塗料、ポリエステルメラミン系塗料、ポリエーテルメラミン系塗料などである。

【 0 0 4 1 】

熱硬化性樹脂を主成分とする接着剤は、熱硬化性樹脂に硬化剤、溶剤および必要に応じて各種配合剤を配合して調製したものであり、好ましくはエポキシ系接着剤、ウレタン系接着剤、アクリル系接着剤、シアノアクリレート系接着剤などであり、特に好ましくはエポキシ系接着剤、ウレタン系接着剤などである。これらの接着剤に含有される溶剤は、水系溶剤でも非水系溶媒でもよい。

【 0 0 4 2 】

被覆材が接着剤の場合、炭化水素重合体組成物の成形体と接着させる被接着体は、本発明の炭化水素重合体組成物、極性を有する重合体、金属、セラミック、木材、コンクリート、皮革などからなるものが挙げられる。

【 0 0 4 3 】

本発明の成形体の表面を被覆材により被覆する方法は特に限定されず、例えば、静電塗装、エアスプレーによる吹き付け塗装、はけ塗り、ローラーによる塗布などが挙げられる。これらを組み合わせて下塗り後さらに上塗りしてもよい。

【 0 0 4 4 】

熱硬化性樹脂を主成分とした被覆材の場合は、塗布した後に硬化させてもよい。熱硬化性樹脂を主成分とした被覆材が接着剤の場合は、成形体の接着部位で接着剤を介して被接着体の接着部位とを接合し、接着剤を硬化させることにより、成形体と被接着体が強固に結合する。被覆材を硬化させる方法は、成形体の材質、形状、被覆材の性状などによって適宜選択され、接着剤の場合は、炭化水素重合体と接着する被接着体の材質も考慮して決定される。例えば、自然乾燥；ニクロム線、赤外線または高周波（UHF）による加熱；などによって硬化する。熱硬化性樹脂を主成分とした被覆材の厚さは、成形体の使用目的に応じて適宜選択され、特に制限はないが、塗料として用いる場合、加硫後の厚さは好ましくは1～500 μ m、より好ましくは3～200 μ m、特に好ましくは5～100 μ mの範囲である。また、接着剤として用いた場合は、1～1000 μ m、好ましく

は5～500 μm 、特に好ましくは10～200 μm の範囲である。

【0045】

本発明の成形体は、上記の特性を活かして、電気、電子、自動車などの部品；袋、シートなど包装用材料；飲料用、化粧用などの容器などに有用である。特にバンパー、マットガード、ウエザーストリップ、ガラスランチャネルなどの自動車外装材；インストルメントパネル、グロメット、エアバッグなどの自動車内装材；などとして有用である。

【0046】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。これらの例中の部および%は、特記がない限り重量基準である。なお、評価項目の操作または試験は下記によった。

【0047】

(1) 重合体の重量平均分子量

重合体の重量平均分子量は、ゲルパーミエーション・クロマトグラフィー（GPC法）により標準ポリスチレン換算量として求めた。

【0048】

(2) 共役ジエン系重合体環化物の環化率

プロトンNMR分析により、共役ジエン系重合体の内部環化反応前後における二重結合由来プロトンのピーク面積をそれぞれ測定した。そして、前述の計算方法により、内部環化反応前を100%としたときの環化物中に残存する二重結合の割合を百分率で求め、[100-環化物中に残存する二重結合の割合]を環化率(%)とした。

【0049】

(3) 変性環化構造含有共役ジエン重合体の無水マレイン酸付加結含量

変性環化構造含有共役ジエン重合体の無水マレイン酸付加結含量は以下の方法により求めた。

「基準油脂分析試験法」（日本油化学協会）2，4，1-83に記載される方法に準じ、無水マレイン酸付加反応直後の重合体の酸価を測定し、その酸価に基づ

いて酸無水物基がカルボキシル基に変換されている場合のカルボキシル基含有量を求め、無水マレイン酸付加結合量を求めた。

【0050】

(4) 成形体表面と塗料との密着性試験

2コート1ベークのウレタン塗料を所定の粘度(10~12秒/岩田カップN K-2)になるように、希釈シンナーで希釈し、射出成形した平板(厚さ3mm×幅50×長さ80)にスプレー塗装(スプレーガン口径1.0~1.3mm、スプレー圧3.5~5.0kg/cm²)し、十分に乾燥した後、JIS K 5400に記載されている碁盤目試験の方法に準じて、碁盤目をつけた試験片を作成し、セロハン(ニチバン社製)を碁盤目上に貼り付けた後、これを速やかに垂直方向に引っ張って剥離させ、碁盤目100個の内、剥離されなかった碁盤目数を数える。数値が大きい程、塗料の密着性が良好である。

【0051】

(5) 耐溶剤性試験

上記の塗装品から等しく断面が出るように厚さ3mm×幅15mm×長さ30mmの大きさに切り出し、四方を面取りした試験片を23℃のシンナー中に浸漬し、塗膜が部分的に剥離するまでの時間を測定する。数値が大きい程、耐溶剤性が良好である。

【0052】

(6) 成形体表面に被覆された塗料の密着性試験

塗料に被覆された成形体の表面に、瞬間接着剤でガーゼを貼り付けた後、打ち抜きにより厚さ2mm×幅1cm×長さ10mmの短冊状の試験片を作成する。試験片の端部のガーゼの一部を剥がし、成形体とガーゼの端部を、200mm/分の速度で180度方向に引っ張って剥離し、その最大剥離強度を測定する。単位kgf/cm。数値が大きいほど、塗料と成形体表面との密着性が良好である。

【0053】

参考例1

攪拌機、温度計、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、ポリイソプレン(シス-1, 4-構造イソプレン単位86%、トランス-1,

4-構造イソブレン単位12%、3, 4-構造イソブレン単位2%、重量平均分子量136, 000) 100部、トルエン1570部を仕込んだ。フラスコ内を窒素置換した後、オイルバスで85℃に加温、攪拌してポリイソブレンをトルエンに完全に溶解させた。次いで、p-トルエンスルホン酸3.9部を添加し、溶液を85℃に保ったまま攪拌を続けて内部環化反応を行った。5時間経過後、イオン交換水400部を投入して内部環化反応を停止させた。30分間静置後、油層を分取した。この油層を400部のイオン交換水で3回洗浄した後、回転数300rpmで遠心分離して水分を除去した。さらに油層を130℃に加熱して水分を完全に除去した。

【0054】

このようにして得られた環化物を含むトルエン溶液を攪拌しながら、無水マレイン酸2.5部を5分間で連続的に一定の速度で投入した。反応温度160℃で4時間、付加反応を行った。次いで、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノールを1%含有するアセトン溶液3000部に該反応液を注入して環化物を析出させた。得られた析出物を回収し、減圧乾燥してマレイン化環化重合体(以下、環化物Aという)を得た。環化物Aの環化率、重量平均分子量、及び無水マレイン酸含有量を表1に示す。

【0055】

参考例2

シス-1, 4-構造イソブレン単位が73%、トランス-1, 4-構造イソブレン単位が22%、3, 4-構造イソブレン単位が5%であり、重量平均分子量が107, 000であるポリイソブレンを用い、p-トルエンスルホン酸量を3.6部としたこと以外は、実施例1と同様に内部環化反応を行った。次いで、無水マレイン酸量を2.0部としたこと以外は参考例1と同様に変性反応を行って環化物Bを得た。

【0056】

参考例3

シス-1, 4-構造イソブレン単位が28%、トランス-1, 4-構造イソブレン単位が14%、3, 4-構造イソブレン単位が56%、重量平均分子量が2

52, 000であるポリイソブレンを用い、p-トルエンスルホン酸量を3部としたこと以外は、実施例1と同様に内部環化反応を行った。次いで、無水マレイン酸量を2.8部としたこと以外は参考例1と同様に、変性反応を行って環化物Cを得た。環化物Cの環化率、重量平均分子量、及び無水マレイン酸含有量を表1に示す。

【0057】

参考例4

攪拌機、温度計、還流冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、ポリイソブレン（シス-1, 4-構造イソブレン単位73%、トランス-1, 4-構造イソブレン単位22%、3, 4-構造イソブレン単位5%からなり、重量平均分子量が107, 000）100部、トルエン1570部を仕込んだ。フラスコ内を窒素置換した後、オイルバスで80℃に加温して、攪拌してポリイソブレンをトルエンに完全に溶解させた。次いで、無水マレイン酸7.2部を投入し、溶液を180℃に保って1時間付加反応を行った。次いで、反応溶液を2, 6-ジ-tert-ブチルフェノールの1%アセトン溶液3000部に投入して析出物を回収し、減圧乾燥してマレイン化イソブレン重合体を得た。

【0058】

前記マレイン化イソブレン重合体100部をトルエン300部に再溶解し、p-トルエンスルホン酸3.2部を投入し、溶液を85℃に保ったまま攪拌を続けて内部環化反応を行った。約5時間経過後、イオン交換水400部を投入して内部環化反応を停止させた。30分間静置後、分離した油層を分取した。この油層を400部のイオン交換水で3回洗浄し、該油層を2, 6-ジ-tert-ブチルフェノールの1%メタノール溶液1000部に投入して析出物を回収し、減圧乾燥して環化物Dを得た。環化物Dの環化率、重量平均分子量、及び無水マレイン酸含有量を表1に示す。

【0059】

【表1】

	参考例			
	1	2	3	4
環化物	A	B	C	D
重量平均分子量	98,500	83,600	206,600	90,500
環化率 (%)	83	73	68	73
無水マレイン酸付加結合量 (%)	1.8	1.3	1.5	2.3

【0060】

実施例 1

プロピレン単独重合体 (J-3054HP、出光石油化学社製) 70部、エチレン-プロピレン共重合ゴム (EBM3021P、ジェイエスアール社製) 20部、タルク (JM-209、浅田製粉社製) 10部を混練し、その内97部と環化物A3部とをさらに混練し、220℃の二軸押出機によって溶融混練して、樹脂組成物の0.5mm角程度のペレットを得た。

【0061】

このペレットを用いて射出成形による試験片 (厚さ3mm×幅50mm×長さ80mm) を得、ウレタン系メタリック塗料 (RB-212、日本ビーケミカル社製) およびウレタン系クリヤー塗料 (RB-288、日本ビーケミカル社製) を日本ビーケミカル社の指定仕様に基づいて調整し、試験片上にそれぞれ膜厚が10μmと20μmとになるように二層に塗布したものと、それぞれ膜厚が30μmと20μmとになるように二層に塗布したものとを製造し、80℃で30分乾燥し、その後24時間放置した。前者を密着性試験に、後者を耐溶剤試験に供した。試験結果を表2に示す。

【0062】

実施例 2

環化物Aの代わりに環化物Bを用いる以外は実施例1と同様に処理した。結果を表2に示す。

【0063】

実施例 3

環化物Aの代わりに環化物Cを用いる以外は実施例1と同様に処理した。結果を表2に示す。

【 0 0 6 4 】

実施例 4

環化物 A の代わりに環化物 D を用いる以外は実施例 1 と同様に処理した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 5 】

比較例 1

環化物 A を用いない以外は実施例 1 と同様に処理した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 6 】

参考例 5

攪拌機、温度計、還流冷却管、分水管および窒素ガス導入管を備えた三ツ口フラスコに、4-メチル-4-シクロヘキセン-シス, シス-1, 2-ジカルボン酸無水物 250 g、プロピレングリコール 118.4 g、ペンタエリスリトール 20.8 g および 12 タングスト (VI) リン酸水和物 0.14 g を仕込み、窒素ガスを導入しながら攪拌を行い、反応中に生成する水および未反応のモノマーを除去しつつ 180℃ で 5 時間反応、12 タングスト (VI) リン酸水和物 0.1 g を追加添加した後、窒素ガスを導入しながら攪拌を行い、反応中に生成する水および未反応のモノマーを除去しつつ 180℃ で 5 時間反応させた。タングストリン酸水和物 0.1 g を追加添加した後、反応温度を 200℃ に上げ、減圧し、さらに 4.5 時間反応させ、ポリエステルを得た。得られたポリエステルは、B の性状を表 1 に示す。反応温度を 200℃ に上げ、フラスコ内の圧力を少しづつ減じ、1.5 時間後に 5 mmHg 以下にして、さらに 3 時間反応させ、ポリエステルを得た。得られたポリエステルの重量平均分子量 31,310 のものであった。

【 0 0 6 7 】

比較例 2

環化物 A の代わりに参考例 5 で得たポリエステルを用いる以外は実施例 1 と同様に処理した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 8 】

比較例 3

環化物Aの代わりにポリエーテル（三菱化学社製、ポリエーテルH）を用いる以外は実施例1と同様に処理した。結果を表2に示す。

【0069】

【表2】

	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
樹脂組成物組成(重量%)							
炭化水素樹脂組成物	97	97	97	97	100	97	97
環化物A	3	-	-	-	-	-	-
環化物B	-	3	-	-	-	-	-
環化物C	-	-	3	-	-	-	-
環化物D	-	-	-	3	-	-	-
ポリエステル	-	-	-	-	-	3	-
ポリエーテル	-	-	-	-	-	-	3
塗膜特性							
密着性 (/100目)	100	100	100	100	10	60	80
耐溶剤性 (秒)	200	200	250	210	30	80	170

【0070】

実施例5

エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合ゴム100部にカーボンプラック（東海カーボン社製、シースト112）130部、プロセスオイル（出光興産社製、ダイナプロセスPW380）60部、亜鉛華1号5部、ステアリン酸1部、炭酸カルシウム30部、2, 2, 2-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンの重縮合物（大内新興化学社製、ノクラック224）2部、脱水剤（井上石灰社製、ベスタPP）6部および環化物A10部をバンバリーを用いて60℃で5分間混練し、60℃のロールにて、硫黄（325メッシュ通過品）1.2部、2-メルカプトベンゾチアゾール1部、ジベンゾチアジルスルフィド1部、テトラメチルチウラムジスルフィド0.75部およびジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド0.5部を加えた。得られた組成物をプレス圧9.8MPa、温度160℃で15分間加硫して、厚さ2mmの15cm×8cmの試験片を得、この中央部を7.5cm×4cmに切り抜き、ポリウレタン系塗料（クインビーム77B、バンティコ社製）を、刷毛を用いて乾燥後の塗料の厚みが100μmになるように塗布した。その後、塗料を塗布した該シートを適度の大きさに切り、ギヤーオープン中に入れ、180℃で18分間加熱した。このシートの塗

料の剥離強度による密着性試験を行った。測定した結果を表3に示す。

【0071】

実施例6

環化物Aの代わりに環化物Bを用いる以外は、実施例5と同様に処理した。結果を表3に示す。

【0072】

比較例4

環化物Aを配合しない以外は実施例5と同様に処理した。結果を表3に示す。

【0073】

比較例6

環化物Aの代わりにポリエーテル（前述のポリエーテルH）を用いる以外は実施例5と同様に処理した。結果を表3に示す。

【0074】

【表3】

	実施例		比較例	
	5	6	4	5
加硫性ゴム組成物組成（重量%）				
炭化水素ゴム組成物	338.45	338.45	338.45	338.45
環化物A	10	-	-	-
環化物C	-	10	-	-
ポリエーテル	-	-	-	10
加硫物と塗膜との塗着性				
剥離強度(N/m)	1570	1080	196	785
剥離面状態	表層破壊	表層破壊	界面破壊	表層破壊

【0075】

変性環化構造含有共役ジエン重合体を含有していない比較例1～5の成形体は、被覆剤と表面との塗着性に劣っているのに対し、実施例1～7の成形体は、被覆剤と表面との塗着性に優れる。

【0076】

【発明の効果】

本発明の炭化水素重合体用改質剤を炭化水素重合体に配合した組成物を成形することにより、接着剤、塗料などの被覆剤を該成形体表面に塗布した場合に優れ

た塗着性が示される。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 炭化水素重合体成形体表面の塗着性を向上させる炭化水素重合体用改質剤を提供する。

【解決手段】 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物付加結合量が 0.1 ~ 20 重量%であり、環化率が 30 ~ 95 % である変性環化構造含有共役ジエン重合体またはその水素添加物を有効成分とする炭化水素重合体用改質剤を調製し、炭化水素重合体と該炭化水素重合体用改質剤を含有する炭化水素重合体組成物を調製し、該炭化水素重合体組成物を成形して成形体を得る。

認定・付加情報

特許出願の番号

特願 2002-090922

受付番号

50200442758

書類名

特許願

担当官

第六担当上席

0095

作成日

平成14年 3月29日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成14年 3月28日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000229117]

1. 変更年月日 1990年 8月22日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
氏 名 日本ゼオン株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.